

Выводы

Методом магнетронного напыления синтезируются сенсоры на основе оксида никеля для определения концентраций насыщенных углеводородов,

например метана, этана и бутана до 20 ppm, в том числе в присутствии паров метилового спирта.

Работа проведена в рамках темы 1.78.2012 госзадания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weizhen X., Kale G.M. Novel high-selectivity NO₂ sensor incorporating mixed-oxide electrode // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 114. – № 1. – P. 101–108.
2. Yasuhiro S., Takeo H., Makoto E. Mesoporous semiconducting oxides for gas sensor application // *J. European Ceramic Soc.* – 2004. – V. 24. – P. 1389–1398.
3. Viricelle J.P., Pauly A., Mazet L., Brunet J., Bouvet M., Varenne C., Pijolat C. Selectivity improvement of semi-conducting gas sensors by selective filter for atmospheric pollutants detection // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P. 186–195.
4. Vilar M.R., El-Beghdadi J., Debontridder F., Naaman R., Arbel A., Ferrara A.M., Botelho Do Rego A.M. Development of nitric oxide sensor for asthma attack prevention // *Materials Science and Engineering*. – 2006. – V. 26. – P. 253–259.
5. Arshak K., Gaidan I. Development of a novel gas sensor based on oxide thick films // *Materials Science and Engineering*. – 2005. – V. 118. – № 1–3. – C. 44–49.
6. Гавриленко М.А. Концентрирование ацетата токоферола на поверхностном слое ацетилацетоната никеля // *Журнал аналитической химии*. – 2009. – Т. 64. – № 6. – С. 571–573.
7. Hai Z., Wang J. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 119. – P. 449–455.
8. Arshak K. Humidity-insensitive and low oxygen dependence tungsten oxide gas sensors // *Sensors and Actuators*. – 2006. – V. 113. – P. 365–371.
9. Tan O.K., Cao W., Hu Y., Zhu W. Nano-structured oxide semiconductor materials for gas-sensing applications // *Ceramics International*. – 2004. – V. 30. – P. 1127–1133.
10. Селюнина Л.А., Наливайко Т.М., Машкова К.П., Арустамян А.С., Мишенина Л.Н. Влияние параметров золь-гель процесса на формирование поверхности алюмината кальция // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 63–67.

Поступила 03.09.2012 г.

УДК 542.913:54.061

ФТОРГАЛОГЕНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

В.И. Соболев, В.Б. Радченко, С.И. Ивлев, Р.В. Оствальд, В.Д. Филимонов, И.И. Жерин

Томский политехнический университет
E-mail: vsobolev1989@tpu.ru

*Впервые изучены реакции тетрафтороброматов щелочных и щелочноземельных металлов с *n*-нитробензолдиазоний тозилатом, нитробензолом и стиролом. Выявлена высокая реакционная способность тетрафторброматов по отношению к указанным органическим субстратам. Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что среди продуктов изученных реакций содержатся продукты электрофильного бромирования и фторирования (в случае стирола). Полученные результаты показывают перспективность дальнейших исследований тетрафторброматов щелочных и щелочноземельных металлов в качестве реагентов органического синтеза.*

Ключевые слова:

Органический синтез, трифторид брома, фторгалогенаты, бромирование, фторирование.

Key words:

Organic synthesis, bromine trifluoride, fluorohalogenates, bromination, fluorination.

В технологии и аналитической практике редких элементов важное место занимают фторидные процессы. В то же время введение атомов разнообразных элементов в органические молекулы является мощным средством создания новых соединений и материалов на их основе, обладающих совершенно другими свойствами. С положением фтора в периодической системе Д.И. Менделеева связаны уникальные свойства и возможности, среди которых наиболее интересной является возможность замены любого числа атомов водорода на атомы этого элемента с сохранением многих присущих органическому ве-

ществу черт (таких как подвижность, летучесть, низкоплавкость) и одновременным появлением принципиально новых свойств. Особенно ярко это проявляется при полной замене водорода на фтор с образованием так называемых перфторуглеродов [1]. Другим интересным направлением является комбинированный ввод атомов галогенов в органические соединения. Так, фторхлор- и фторбромсодержащие органические соединения успешно зарекомендовали себя в промышленности и в быту.

В настоящее время многие фторсодержащие и бромхлорфторсодержащие органические соеди-

нения получают в промышленных масштабах [2]. Из всего многообразия бромфторуглеродов можно выделить полифторкетоны и многие хладоны, которые занимают важное звено во многих процессах синтеза фторорганических соединений. Например, гексафторацетон применяют в синтезе гексафторизопропилового спирта, фторорганических мономеров, сополимеров гексафторацетона с олефинами и их оксидами, лекарственных средств, для модификации этилентетрафторэтиленового сополимера, при получении смазочных материалов, гидравлических жидкостей. Частично фторированные кетоны и альдегиды характеризуются высоким содержанием енольных форм, склонных к образованию внутрикомплексных соединений. Это свойство используется для разделения редких и рассеянных элементов: например, с помощью теноилтрифторацетона выделяют и очищают Be, Co, Hf, Zr, As, а также радиоактивные изотопы, образующиеся в реакциях ядерного деления урана в энергетических установках [2].

Для синтеза подобных соединений, согласно [1, 3, 4], наиболее часто используют следующие вещества: элементный фтор, различные гипофториты, фторид водорода, тетрафторид серы, высшие фториды металлов, а также трифторид брома и бром.

В последнее время все больше внимания уделяется трифториду брома как перспективному фторирующему и бромлирующему агенту в химии органических соединений [8–10]. Интересной особенностью трифторида брома является его способность к электрофильному бромированию высокодеактивированных ароматических систем. Известно [8], что в случае с нитробензолом происходит образование 3-бромнитробензола с высокими выходами. Однако трифторид брома является весьма опасным соединением, что ограничивает его широкое использование в органическом синтезе. Таким образом, использование в синтезе органических соединений таких более безопасных и мягких аналогов трифторида брома, как тетрафтороброматы щелочных и щелочноземельных металлов, весьма многообещающе.

С целью оценки перспектив использования тетрафтороброматов в качестве реагентов органического синтеза на примере тетрафторобромата калия $KBrF_4$ (ТФБК) и бария $Ba(BrF_4)_2$ (ТФББ) мы впервые исследовали их реакции с *n*-нитробензолдиазоний тозилатом (НБДТ) как стабильной формой ароматических диазониевых солей [11], а также с нитробензолом и стиролом.

Тетрафтороброматы – белые сыпучие кристаллические вещества, устойчивые в сухом воздухе и отличающиеся меньшей реакционной способностью (по сравнению с трифторидом брома) по отношению к воде и различным органическим соединениям. Разлагаясь, они образуют трифторид брома и, имея невысокую температуру разложения, являются превосходными фторирующими и, как выяснилось позднее, бромлирующими агентами.

В настоящее время на кафедре химической технологии редких, рассеянных и радиоактивных элементов ТПУ ведутся исследования по изучению методов их синтеза и свойств, а также областей применения этих фторирующих агентов в сотрудничестве с кафедрой биотехнологии и органической химии ТПУ [12].

Оборудование. Спектры газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХМС) продуктов взаимодействия снимались с помощью квадрупольного хромато-масс-спектрометра TRACE DSQ на базе Научно-аналитического центра ТПУ. Анализ проводился при следующих параметрах: температура испарителя – 280 °С; температура термостата – от 40 до 300 °С; скорость нагрева – 10 °С/мин; диапазон сканирования масс – 33...350 а.е.м.

Исходные вещества. Для исследования вышеупомянутых процессов использовались следующие реактивы:

1. Тетрафторобромат калия, $KBrF_4$. Вещество синтезировано по методике, описанной в [12]. Полученный продукт хранился в герметичных тefлоновых контейнерах при комнатной температуре.
2. Тетрафторобромат бария, $Ba(BrF_4)_2$. Соединение получено по методике, описанной в [13].
3. *n*-нитробензолдиазоний тозилат, НБДТ. Вещество получено по методике, описанной в [11]. Синтезированный продукт также хранился в герметичных тefлоновых контейнерах при комнатной температуре. Структурная формула соединения представлена на рис. 1.
4. Стирол квалификации ЧДА, ГОСТ 10003-90 [14].
5. Этилацетат квалификации ЧДА, ГОСТ 22300-76 [15].
6. Ацетонитрил квалификации ЧДА, ТУ 6-09-5497-91.
7. Нитробензол квалификации Ч, ГОСТ 5846-51.
8. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72 [16].
9. Хлорид кальция, раствор, $C=0,7$ г/мл. Готовился непосредственно перед экспериментом.
10. Силикагель, Sigma-Aldrich Silica gel orange, $\geq 99\%$, 10087–2.5KG-R.
11. Фторид натрия, Sigma-Aldrich Sodium fluoride, $\geq 98\%$, 71522–500G.

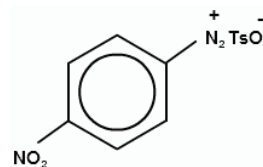


Рис. 1. Структурная формула *p*-нитробензолдиазоний тозилата

Взаимодействие тетрафтороброматов и НБДТ в твердом виде проводилось при мольных соотношениях реагентов 3:1 и 1:1, а также в соотношении 3:1:1 в присутствии одной мольной части инертного реагента NaF в качестве разбавителя. Использовались следующие навески реагентов: $KBrF_4$ – 183 мг (61 мг для мольного соотношения 1:1);

$\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$ – 420 мг (140 мг для мольного соотношения 1:1); *n*-нитробензолдиазоний тозилат – 100 мг; NaF – 13 мг.

Общая методика проведения эксперимента для твердых субстратов заключалась в следующем:

1. Навески веществ при комнатной температуре в упомянутых соотношениях помещают в агатовую ступку и постепенно перетирают.
2. Технический продукт заливают дистиллированной водой и интенсивно перемешивают до ее полного диспергирования в воде.
3. В полученную суспензию добавляют концентрированный раствор CaCl_2 ($C=0,7$ г/мл) для осаждения свободных ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 .
4. В полученную смесь добавляют 5 мл этилацетата для экстракции органических субстратов в органическую фазу.
5. Водная и органическая фаза разделяются с помощью делительной воронки.
6. Органической фазе очищается от смолистых примесей с помощью фильтрации через силикагель.

Взаимодействие KBrF_4 и НБДТ. При мольном соотношении 3:1 наблюдалось мгновенное активное выделение газообразных продуктов в виде белого дыма, разогрев смеси и образование маслянистой коричневой массы. Хроматограмма продуктов взаимодействия и один из масс-спектров полученных веществ представлена на рис. 2.

В смеси обнаружены главным образом продукты бромирования ароматических колец и молекул экстрагента.

В случае, когда соотношение было равно 1:1, реакция протекала значительно медленнее (взаимодействие длилось порядка 2–3 минут) и образования маслянистой коричневой массы не наблюдалось. При добавлении в смесь одной мольной части фторида натрия для снижения скорости протекания реакции (итоговое соотношение реагентов 3:1:1) процесс взаимодействия не протекал. Это, вероятнее всего, связано с мелкодисперсной структурой NaF, что приводит к экранированию реагентов друг от друга. Об окончании реакции во всех случаях свидетельствует отсутствие качественной реакции НБДТ на β -нафтол.

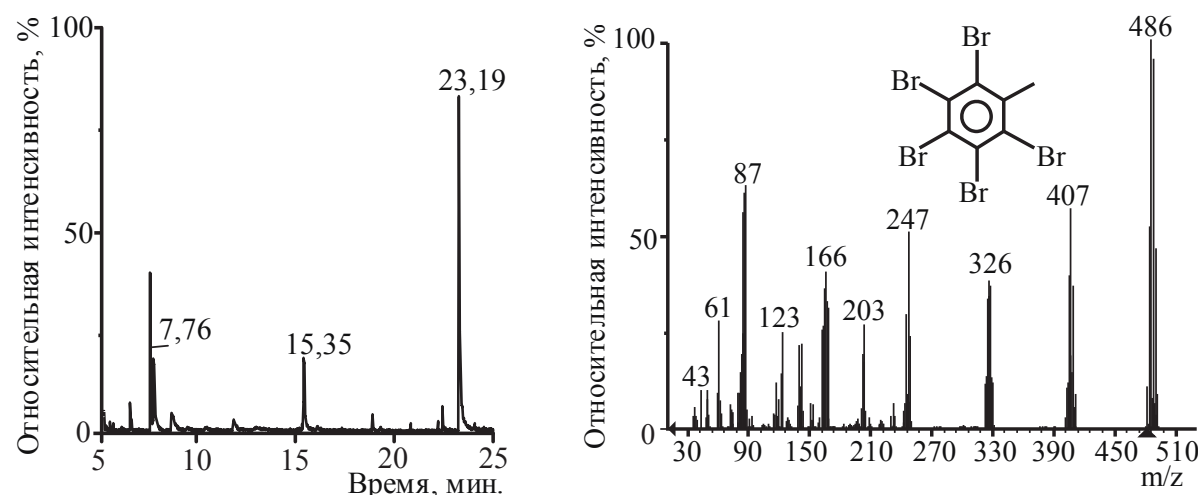


Рис. 2. Результаты ХМС продуктов взаимодействия НБДТ и KBrF_4 : 7,76 мин – 1-бром-4-метил-бензол; 15,35 мин – 2,3,4,5,6-пентабромметилбензол; 23,19 мин – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат

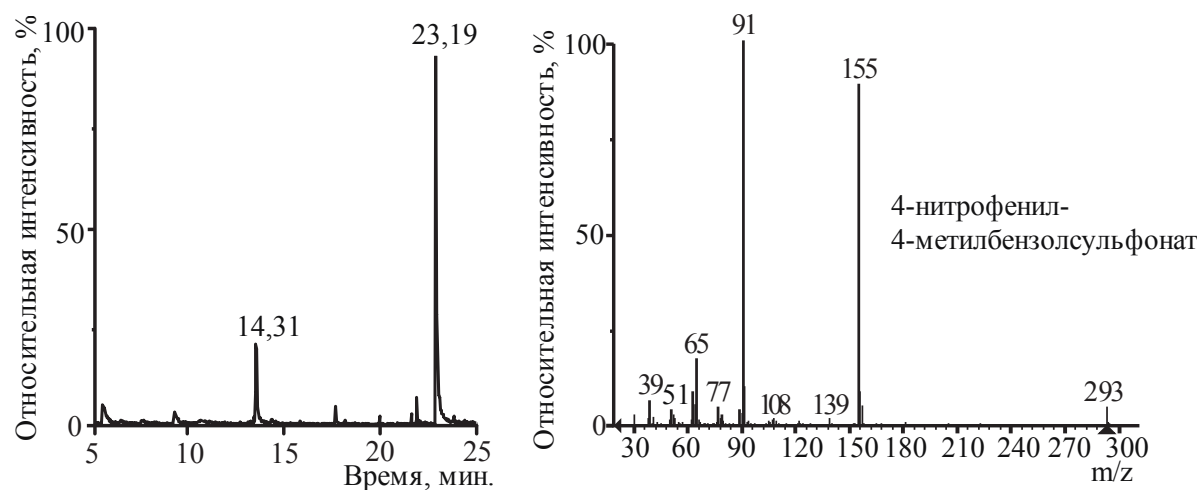


Рис. 3. Результаты ХМС продуктов взаимодействия НБДТ и $\text{Ba}(\text{BrF}_4)_2$: 14,31 мин – 3,4,5-трибромметилбензол; 23,19 мин – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат

Взаимодействие $Ba(BrF_4)_2$ и НБДТ в мольном соотношении 3:1. Аналогично предыдущему опыту проведена реакция $KBrF_4$ и НБДТ в соотношении 3:1. Взаимодействие веществ в этом случае протекает интенсивнее, чем в эксперименте с $KBrF_4$, газообразные продукты имеют желтоватый оттенок, органолептически различим запах гари. Твердая фаза имеет гораздо более вязкую консистенцию, заметно присутствие сажи, об окончании реакции свидетельствует отсутствие качественной реакции НБДТ на β -нафтол; результаты ХМС представлены на рис. 3.

В продуктах реакции обнаружены различные бромированные осколки исходного соединения и продукт его разложения – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат.

Взаимодействие раствора НБДТ в ацетонитриле и $KBrF_4$. Общая методика проведения эксперимента для жидких субстратов заключалась в следующем:

1. Заданное количество органического субстрата помещается в стеклянный сосуд и охлаждается до температуры $\sim +6^\circ\text{C}$ с помощью льда и хлорида кальция.
2. В жидкий органический субстрат, находящийся в заведомом избытке, помещается навеска тетрафторобромата, и смесь перемешивается.
3. В органическую фазу добавляется раствор $CaCl_2$ ($C=0,7\text{ г/мл}$) для осаждения свободных ионов F^- в виде нерастворимого осадка CaF_2 .
4. В полученную смесь добавляется 5 мл этилацетата для экстракции органических субстратов в органическую фазу.
5. Водная и органическая фаза разделяются с помощью делительной воронки.
6. Органическая фаза очищается от смолистых примесей с помощью фильтрации через силикагель.

В рассматриваемом случае 100 мг НБДТ растворялись в ацетонитриле в пятикратном мольном избытке (80 мкл). В раствор засыпался $KBrF_4$ с

трехкратным мольным избытком (183 мг) относительно НБДТ при интенсивном перемешивании. В результате реакции наблюдалось окрашивание раствора в бурый цвет и образование белого осадка. Об окончании реакции свидетельствует отсутствие качественной реакции НБДТ на β -нафтол. В дальнейшем полученная смесь подвергалась описанной выше пробоподготовке и анализу методом ХМС, результаты которого представлены на рис. 4.

Как и в случае с твердой солью, в продуктах обнаружены бромированные осколки молекул растворителя и исходного соединения, а также установлено наличие нитробензола. Последнее обстоятельство указывает на процесс восстановления НБДТ ацетонитрилом. Показательным является присутствие заметных количеств продукта разложения диазониевой соли – 4-нитрофенил-4-бензолсульфоната.

Таким образом, тетрафторброматы главным образом стимулируют разложение НБДТ до 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфоната и вызывают бромирование тозилатного остатка. В случае реакций в ацетонитриле наблюдается и процесс восстановления НБДТ.

Взаимодействие $Ba(BrF_4)_2$ с нитробензолом. Реакция проводилась при заведомом избытке нитробензола. В этом случае навеска $Ba(BrF_4)_2$ массой 420 мг добавлялась к предварительно охлажденному до $+6^\circ\text{C}$ нитробензолу в количестве 5 мл. При оттаивании нитробензола наблюдалось пожелтение жидкой фазы и выпадение в осадок белых кристаллов – предположительно BaF_2 . Отсутствие качественной реакции ТФББ с водой говорит об окончании процесса. Результаты ХМС представлены на рис. 5.

Главным продуктом реакции оказывается 3-бромнитробензол без каких-либо примесей. Результаты данного опыта согласуются с экспериментами Ш. Розена, проведенными с нитробензолом и трифторидом брома [8], т. е. тетрафторбро-

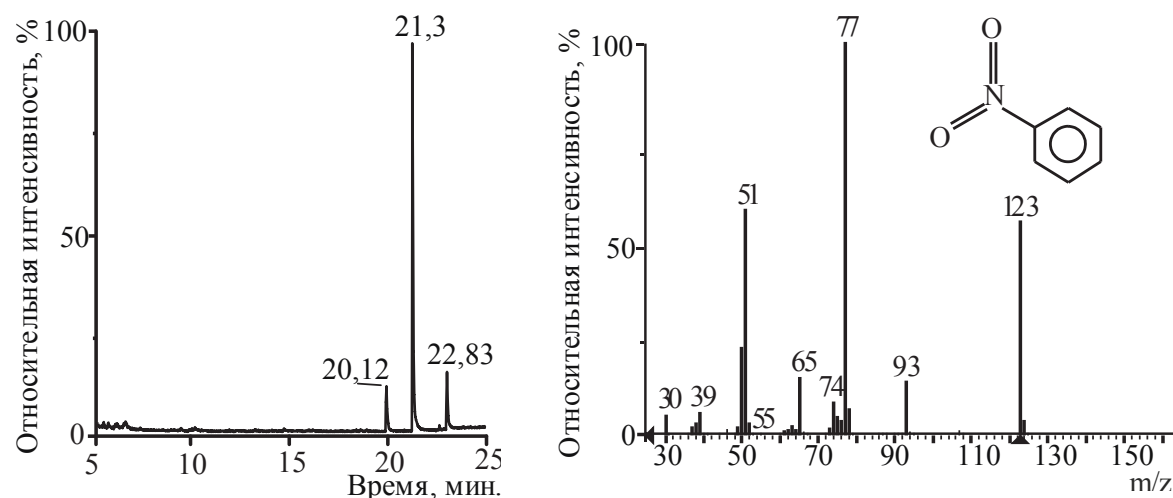


Рис. 4. Результаты ХМС продуктов взаимодействия раствора тозилата диазония в ацетонитриле и $KBrF_4$: 20,12 мин – ацетонитрил; 21,3 мин – 4-нитрофенил-4-метилбензолсульфонат; 22,83 мин – нитробензол

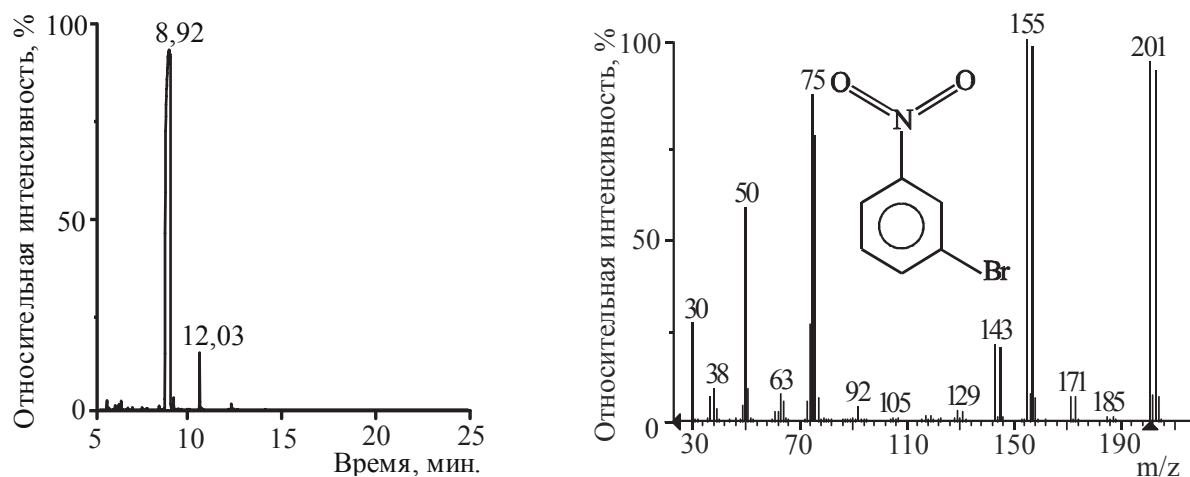


Рис. 5. Результаты ХМС продуктов взаимодействия нитробензола и $Ba(BrF_4)_2$: 8,92 мин – нитробензол; 12,03 мин – 3-бромнитробензол;

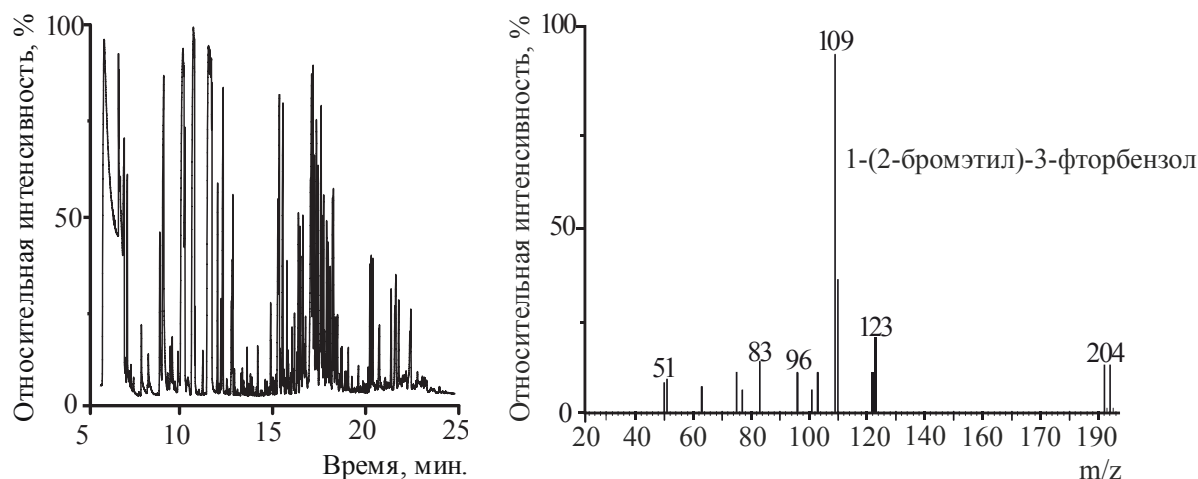


Рис. 6. Результаты ХМС продуктов взаимодействия стирола и ТФБК: 16,34 мин – 1-(2-бромэтил)-3-фторбензол

мат может выступать в качестве электрофильного бромлирующего агента.

Взаимодействие $KBrF_4$ и нитробензола. Аналогично предыдущему опыту взаимодействия $Ba(BrF_4)_2$ и нитробензола, была изучена реакция взаимодействия $KBrF_4$ с нитробензолом и проведен анализ образовавшихся продуктов. Процесс протекает без каких-либо отличий от предыдущего эксперимента; в продуктивной смеси также был обнаружен 3-бромнитробензол без присутствия каких-либо примесей.

Взаимодействие $KBrF_4$ и стирола. Для изучения взаимодействия $KBrF_4$ со стиролом бралась навеска $KBrF_4$ массой 100 мг, которая добавлялась к предварительно охлажденному до $+6^\circ C$ стирулу в количестве 5 мл. В результате реакции происходит изменение цвета раствора на желтый и выпадение осадка (вероятно, KF). Об окончании реакции свидетельствует отсутствие качественной реакции на двойную связь с бромной водой. Анализ реакционной массы методом ХМС (рис. 6) показывает наличие многих продуктов.

Из них удалось идентифицировать 1,2-дибромэтилбензол и 1-(2-бромэтил)-3-фторбензол, что указывает на процессы бромирования двойной связи стирола и фторирования ароматического кольца [17]. Таким образом, показана высокая активность ТФБК по отношению к стирулу и связанная с этим низкая селективность реакций. Тем не менее, наличие в продуктах 1,2-дибромэтилбензола и 1-(2-бромэтил)-3-фторбензола указывает на перспективность данного процесса при дальнейшей оптимизации условий.

Выводы

Тетрафтороброматы калия и бария демонстрируют повышенную реакционную способность по отношению к таким органическим субстратам, как ароматические диазониевые соли, нитробензол и стирол.

При взаимодействии реагентов преобладают реакции разложения диазониевой соли с образованием продукта нуклеофильного замещения диазониевой группы анионом и электрофильное бром-

рование. Последняя реакция доминирует в случае нитробензола, что подтверждает сходство химического поведения тетрафтороброматов калия и бария и трифторида брома. Реакция со стиролом в изученных условиях малоселективна, однако ана-

лиз реакционных масс указывает на процессы бромирования двойной связи и фторирования ароматического ядра.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания «Наука» № 3060.2012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьячкова Т.П. Химическая технология органических веществ. — Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2007. — С. 37–44.
2. Орлов Г.Д., Сараев В.А. Разработка технологии, производство и применение бромхлоронов (галенов) // Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сб. науч. трудов, юбилейный выпуск. — СПб.: Теза, 2009. — С. 41–44.
3. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г. Промышленные фторорганические продукты // Справ. изд. — Л.: Химия, 1990. — С. 221.
4. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров. — М.: Наука, 2002. — С. 199–210.
8. Rozen S. Attaching the Fluorine Atom to Organic Molecules Using BrF_3 and Other Reagents Directly Derived from F_2 // Accounts of Chemical Research. — 2005. — № 8. — P. 803–812.
9. Rozen S. General Method for the Preparation of *b*, *b*-Difluoroacrylates Using BrF_3 // Journal of Organic Chemistry. — 2004. — V. 69. — P. 8786–8788.
10. Rosen S. A Novel Method for the Preparation of α , α -Difluoroesters and Acids Using BrF_3 // Journal of Organic Chemistry. — 2003. — V. 68. — P. 8287–8289.
11. Filimonov V.D. Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability // Organic Letters. — 2008. — V. 10. — № 18. — P. 3961–3964.
12. Шагалов В.В. Физико-химические основы синтеза тетрафторобромата калия: дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2010. — С. 12–19.
13. Соболев В. И. Синтез тетрафтороброматов щелочноземельных металлов // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. XII Всеросс. научно-практ. конф. студентов и молодых ученых с международным участием. — Томск, 11–13 мая 2011. — Томск: ТПУ, 2011. — Т. 2 — С. 138–139.
14. ГОСТ 10003-90. Реактивы. Стирол. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. 2008. URL: <http://www.gostedu.ru/10614.html> (дата обращения: 20.10.2012).
15. ГОСТ 22300-76. Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. 2008. URL: <http://www.gostedu.ru/8156.html> (дата обращения: 20.10.2012).
16. ГОСТ 66709-72. Реактивы. Вода дистиллированная. Технические условия // Портал стандартов. Образовательный ресурс. 2008. URL: <http://www.gostedu.ru/508.html> (дата обращения: 20.10.2012).
17. Чайковский В.К., Юсубов М.С., Филимонов В.Д. Синтез 1,2-дикетонов на основе аценафтена // Известия Томского политехнического университета. — 2005. — Т. 308. — № 2. — С. 106–108.

Поступила 24.10.2012 г.